

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-269141

(43)Date of publication of application : 25.09.2003

(51)Int.Cl.

F01N 3/08
B01D 53/34
B01D 53/56
B01D 53/94
F01N 3/28

(21)Application number : 2002-065056

(71)Applicant : MITSUI & CO LTD
SANTOKU KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 11.03.2002

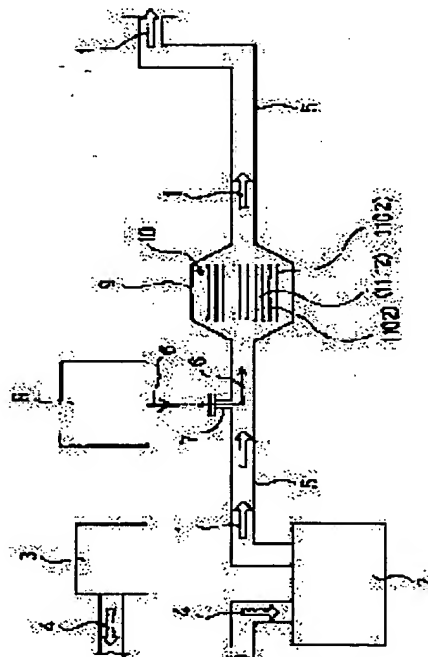
(72)Inventor : SUGAWARA SHUICHI

(54) REDUCER COMPOSITION FOR FLUE GAS DENITRIFICATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reducer composition for flue gas denitrification firstly having excellent generation capability of ammonia NH_3 and capable of reducing adverse effect due to excessive water, secondly capable of avoiding crystallization and coagulation, thirdly mass-producible and stably suppliable, and fourthly capable of realizing denitrification in a region of 200–300° C.

SOLUTION: This reducer composition 6 for flue gas denitrification contains urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ as a main ingredient, and ammonium carbonate $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as a sub-ingredient. The concentration of urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ is 32.5–76.9 mass%. The concentration of ammonium carbonate $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ is 15–25 mass%. The reducer composition is spouted to an exhaust gas 1 of an exhaust system of a diesel engine 2 or the like before a catalyst 12 to generate ammonia NH_3 of a reducer, so that nitrogen oxides NO_x in the exhaust gas 1 are eliminated by reducing them to nitrogen N.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.04.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-269141

(P2003-269141A)

(43) 公開日 平成15年9月25日(2003.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
F 0 1 N 3/08		F 0 1 N 3/08	B 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/34	Z A B	3/28	3 0 1 C 4 D 0 0 2
53/56		B 0 1 D 53/34	1 2 9 B 4 D 0 4 8
53/94			Z A B
F 0 1 N 3/28	3 0 1	53/36	1 0 1 Z
		審査請求 有	請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-65056(P2002-65056)

(22) 出願日 平成14年3月11日(2002.3.11)

(71) 出願人 000005913

三井物産株式会社

東京都千代田区大手町1丁目2番1号

(71) 出願人 300046821

三徳化学工業株式会社

東京都中央区日本橋本町三丁目1番13号

(72) 発明者 菅原 秀一

宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田10-2

三徳化学工業株式会社内

(74) 代理人 100086092

弁理士 合志 元延

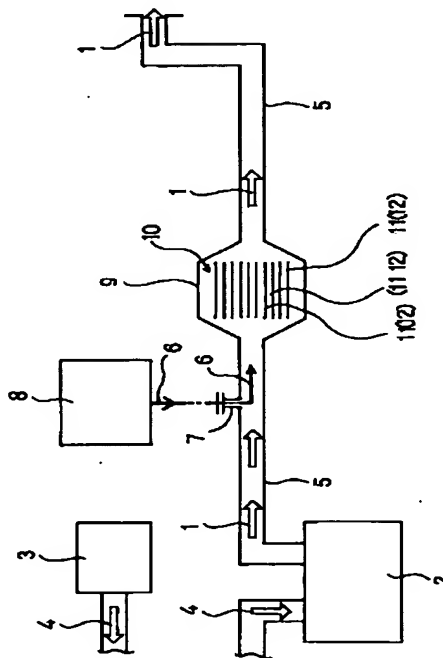
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排煙脱硝用の還元剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 第1に、アンモニア NH_3 の発生能力に優れ、過剰な水による弊害が削減され、第2に、結晶化、凝固も回避可能で、第3に、量産、安定供給可能で、第4に、 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の温度域における脱硝も実現される、排煙脱硝用の還元剤組成物を提案する。

【解決手段】 この排煙脱硝用の還元剤組成物6は、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ を主成分とし、炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ を副成分とする。尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の濃度は、最大で76.9質量%である等、32.5質量%超 \sim 76.9質量%以下であり、炭酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ の濃度は、15質量%以上 \sim 25質量%以下である。そして、ディーゼルエンジン2等の排気系の排気ガス1に対し、触媒12の手前で噴射されて、還元剤たるアンモニア NH_3 を発生し、もって、排気ガス1中の窒素酸化物 NO_x を窒素Nに還元、除去する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 尿素を主成分とし、副成分に炭酸アンモニウムを含有した、水溶液よりなること、を特徴とする排煙脱硝用の還元剤組成物。

【請求項2】 請求項1に記載した排煙脱硝用の還元剤組成物であって、該尿素を主成分とし、該炭酸アンモニウムを副成分とした、水溶液よりなり、排気ガス中の窒素酸化物を還元、除去する還元剤たるアンモニアを、発生可能なこと、を特徴とする排煙脱硝用の還元剤組成物。

【請求項3】 請求項2に記載した排煙脱硝用の還元剤組成物であって、該尿素の濃度が、最大で76.9質量%であること、を特徴とする排煙脱硝用の還元剤組成物。

【請求項4】 請求項3に記載した排煙脱硝用の還元剤組成物であって、該尿素の濃度が、32.5質量%超～76.9質量%以下であること、を特徴とする排煙脱硝用の還元剤組成物。

【請求項5】 請求項2に記載した排煙脱硝用の還元剤組成物であって、該炭酸アンモニウムの濃度が、15質量%以上～25質量%以下であること、を特徴とする排煙脱硝用の還元剤組成物。

【請求項6】 請求項2に記載した排煙脱硝用の還元剤組成物であって、ディーゼルエンジンの排気系に対し、触媒の手前で噴射可能となっており、噴射に基づき該アンモニアを発生して、該排気ガス中の窒素酸化物を窒素に還元、除去すること、を特徴とする排煙脱硝用の還元剤組成物。

【請求項7】 請求項6に記載した排煙脱硝用の還元剤組成物であって、該排気ガスの温度が300℃を超え400℃～450℃程度となる通常運転時のみならず、該排気ガスの温度が200℃～300℃程度の運転始動時や運転変動時においても、使用可能となっていること、を特徴とする排煙脱硝用の還元剤組成物。

【請求項8】 請求項6に記載した排煙脱硝用の還元剤組成物であって、ヒーター等の加熱手段を用い、50℃～60℃程度以上に加温されていること、を特徴とする排煙脱硝用の還元剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排煙脱硝用の還元剤組成物に関する。すなわち、排気ガス中の窒素酸化物を還元、除去するアンモニアを発生可能な、排煙脱硝用の還元剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】《技術背景》内燃機関例えばディーゼルエンジンの排気ガス中には、窒素酸化物 NO_x が含有されている。そして、このような窒素酸化物 NO_x は、そのまま外気に排出すると有害であり、その除去が重要なテーマとなっている。そこで、従来より各種の乾式の排

煙脱硝（触媒存在下で排気ガス中から窒素酸化物 NO_x を除去するSCR脱硝）、（本明細書中では、以下単に排煙脱硝又は脱硝と言う）技術が、開発、使用されている。そして、この種の脱硝技術としては、アンモニア NH_3 を還元剤として用い、もって触媒下で、窒素酸化物 NO_x を窒素 N に還元、除去することが、広く行われている。この還元剤としては、アンモニア NH_3 が最も直接的であるが、技術上、安全上、法規制上の制約が多いので、その還元剤組成物が多用されている。すなわち、アンモニア NH_3 を発生する還元剤組成物を、窒素酸化物 NO_x を含有した排気ガスに噴射し、もって還元剤たるアンモニア NH_3 を発生させて、窒素酸化物 NO_x を還元、除去させていた。

【0003】《従来技術①》まず、従来技術①として、32.5質量%の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の水溶液が、この種の排煙脱硝用の還元剤組成物として一般的に用いられていた。例えば、特開平9-150037号公報、特開平10-174841号公報等を参照。尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ は、アンモニア NH_3 の発生能力に優れており、水への溶解性も高く、毒性等もなく、この種の還元剤組成物として最適であり、実用的である。そして、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ と水との共晶組成（共融組成）である、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ が32.5質量%の水溶液が、この種の還元剤組成物として、一般的に用いられており、その凝固点は-12℃～-13℃である。すなわち、このような組成の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の水溶液は、-12℃～-13℃まで結晶化、凝固せず、液体である。そして、この種の還元剤組成物は、常温下でタンクに保管されポンプにて液送、噴射される関係上、特に冬季における結晶化、凝固を回避する都合上、このような尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ が32.5質量%組成の水溶液が、従来、一般的に使用されていた。

【0004】《従来技術②》次に、従来技術②として、32.5質量%を超え例えば40質量%の高濃度の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の水溶液も、この種の排煙脱硝用の還元剤組成物として、用いられていた。例えば、特開平8-252429号公報を参照。すなわち、このように水溶液の中の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の濃度が濃くなるほど、還元剤たるアンモニア NH_3 の発生能力が向上し、この種の還元剤組成物としては優れている。因に現論上、加水分解によりアンモニア NH_3 を発生させ反応式、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ において、水と1対1モル組成の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ は、76.9質量%、水 H_2O は23.1質量%である。そこで、加熱手段を付設しておくことにより、常温下、特に冬季における前記した結晶化、凝固を防止しつつ、高濃度の尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ を組成とした還元剤組成物も用いられていた。

【0005】《従来技術③》更に、従来技術③として、尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 以外の化合物や、その水溶液が、

10

20

30

40

50

この種の排煙脱硝用の還元剤組成物として、用いられることもあった。例えば、カルバミン酸アンモニウムAmmonium carbamate (PUREM社製)や、ビュレット(尿素二量体)や、アルコールを還元助剤として併用したもの、等々が用いられることもあった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】《第1の問題点について》ところで、このような従来例にあっては、次の問題が指摘されていた。第1に、32.5質量%の尿素CO(NH₂)₂を含む水溶液を用いた、前記従来技術①の排煙脱硝用の還元剤組成物については、尿素CO(NH₂)₂の濃度が低くアンモニアNH₃の発生能力が低いという問題の外、水が過剰となり種々の弊害を発生する、という問題が指摘されていた。すなわち理論上、還元剤組成物としてアンモニアNH₃を発生させる反応式、CO(NH₂)₂ + H₂O → 2NH₃ + CO₂において、1モルの23.1質量%の水と1対1モル組成で反応する1モルの尿素CO(NH₂)₂は、76.9質量%である。これに対し、この還元剤組成物は、32.5質量%の尿素CO(NH₂)₂と67.5質量%の水とからなるので、水は、1モル以上の部分が大量に過剰となる。

【0007】そして、このように過剰となると共に、発生したアンモニアNH₃と共に排気ガス系に持ち込まれた水は、種々の弊害を発生していた。

a. 排気ガスに噴射された過剰の水が、気化熱によって排気ガスの温度を低下させ、もって、アンモニアNH₃による窒素酸化物NO_xの還元速度を、低下させ、脱硝効率を悪化させてしまう、という問題が指摘されていた。なお排気ガスの温度は、通常運転時で、400℃～450℃程度である。

b. 排気ガスに噴射された過剰の水が、窒素酸化物NO_xを希釈し、もって窒素酸化物NO_xの還元速度を低下させ、この面からも、脱硝効率を悪化させてしまう、という問題が指摘されていた。

c. 排気ガスに噴射された過剰の水は、気化によりガス量を増大させ、もって、触媒を備えた脱硝反応器内において、排気ガスの空間速度(SV)を増加させる。これにより、排気ガスの脱硝反応器内の滞留時間が短縮され、もって、窒素酸化物NO_xの還元効率つまり脱硝効率が急激に悪化してしまう、という問題が指摘されていた。

【0008】《第2の問題点について》第2に、例えば40質量%と高濃度の尿素CO(NH₂)₂を用いた、前記従来技術②の排煙脱硝用の還元剤組成物については、停止時における結晶化、凝固の問題が指摘されていた。すなわち、この還元剤組成物は、加熱手段が付設されているので、連続運転時において、結晶化、凝固は防止される。しかしながら、運転停止時そして加熱手段の停止時において、常温下で、還元剤組成物が結晶化、凝

固してしまう。そして、一旦結晶化、凝固しまうと、事後、加熱手段を駆動して再溶解させようとしても、結晶化、凝固した還元剤組成物は、熱伝導率が低く対流伝熱も無いので、再溶解が容易でなく長時間を要し、もって取扱いが容易でない、という問題が指摘されていた。

【0009】《第3の問題点について》第3に、尿素CO(NH₂)₂以外の化合物を用いた、前記従来技術③の排煙脱硝用の還元剤組成物については、次のとおり。例えばカルバミン酸アンモニウムのように、極めて特殊な化合物であり、もって工業的に量産しにくく、安定供給が困難である等、コスト面に問題が指摘されていた。又、例えばアルコールを還元助剤として用いた場合は、引火性が高く危険であり、又、脱硝特に触媒に対し悪影響を及ぼす、という問題が指摘されていた。

【0010】《第4の問題点について》第4に、前記従来技術①、②、③、つまりこの種従来例の排煙脱硝用の還元剤組成物は、ディーゼルエンジン等の通常運転時のみに、使用されていた。すなわち通常運転時において、排気ガスの温度は、400℃～450℃程度の温度域となる。そして、このような高温時において、尿素CO(NH₂)₂等がアンモニアNH₃を発生し、もって脱硝つまり窒素酸化物NO_xの還元が行われていた。これに対し、運転始動時や運転変動時においては、3分～5分間程度、排気ガスの温度は、200℃～300℃程度の温度域となる。そして、このような比較的低温時においては、尿素CO(NH₂)₂等はアンモニアNH₃の発生能力が低く、もって脱硝つまり窒素酸化物NO_xの還元は、事実上行われていなかった。このように、この種従来例では、運転始動時等において脱硝が行われず、排気ガスは、有害な窒素酸化物を含有したまま外気へと排出されてしまう、という問題が指摘されていた。

【0011】《本発明について》本発明の排煙脱硝用の還元剤組成物は、このような実情に鑑み、上記従来例の課題を解決すべくなされたものであって、主成分たる尿素に、副成分として炭酸アンモニウムを、組み合わせ併用したことを、最大の特徴とする。そして、尿素の濃度を、32.5質量%超～76.9質量%以下とし、炭酸アンモニウムの濃度を、15質量%～25質量%とし、排気ガスに噴射されて窒素酸化物の還元剤たるアンモニアを発生すること、を特徴とする。もって本発明は、第1に、アンモニアの発生能力に優れ、過剰な水による弊害が削減され、第2に、結晶化、凝固も回避可能で、第3に、量産、安定供給可能であり、第4に、200℃～300℃の温度域における脱硝も実現される、排煙脱硝用の還元剤組成物を提案すること、を目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】《各請求項について》このような課題を解決する本発明の技術的手段は、次のとおりである。まず、請求項1については次のとおり。す

10

20

30

40

50

なわち、この請求項1の排煙脱硝用の還元剤組成物は、尿素を主成分とし、副成分に炭酸アンモニウムを含有した、水溶液よりなること、を特徴とする。請求項2については次のとおり。すなわち、この請求項2の排煙脱硝用の還元剤組成物は、請求項1において、該尿素を主成分とし該炭酸アンモニウムを副成分とした、水溶液よりなり、排気ガス中の窒素酸化物を還元、除去する還元剤たるアンモニアを、発生可能なこと、を特徴とする。請求項3については次のとおり。すなわち、この請求項3の排煙脱硝用の還元剤組成物は、請求項2において、該尿素の濃度が、最大で76.9質量%であること、を特徴とする。請求項4については次のとおり。すなわち、この請求項4の排煙脱硝用の還元剤組成物は、請求項3において、該尿素の濃度が、32.5質量%超～76.9質量%以下であること、を特徴とする。

【0013】請求項5については次のとおり。すなわち、この請求項5の排煙脱硝用の還元剤組成物は、請求項2において、該炭酸アンモニウムの濃度が、15質量%以上～25質量%以下であること、を特徴とする。請求項6については次のとおり。すなわち、この請求項6の排煙脱硝用の還元剤組成物は、請求項2において、ディーゼルエンジンの排気系に対し、触媒の手前で噴射可能となっており、噴射に基づき該アンモニアを発生して、該排気ガス中の窒素酸化物を窒素に還元、除去すること、を特徴とする。請求項7については次のとおり。すなわち、この請求項7の排煙脱硝用の還元剤組成物は、請求項6において、該排気ガスの温度が300℃を超え400℃～450℃程度となる通常運転時のみならず、該排気ガスの温度が200℃～300℃程度の運転始動時や運転変動時においても、使用可能となっていること、を特徴とする。請求項8については次のとおり。すなわち、この請求項8の排煙脱硝用の還元剤組成物は、請求項6において、ヒーター等の加熱手段を用い、50℃～60℃程度以上に加温されていること、を特徴とする。

【0014】《作用について》本発明は、このようになっているので、次のようになる。この排煙脱硝用の還元剤組成物は、尿素を主成分とし、炭酸アンモニウムを副成分とした、水溶液よりなる。尿素の濃度は、32.5質量%超～最大で76.9質量%であり、炭酸アンモニウムの濃度は、15質量%以上～25質量%以下である。そして、ディーゼルエンジン等の排気系に対し、触媒の手前で噴射され、還元剤たるアンモニアを発生して、排気ガス中の窒素酸化物を還元、除去する。

【0015】そこで第1に、この還元剤組成物は、主成分の尿素の濃度が高く、アンモニアの発生能力に優れると共に、過剰な水が削減される。すなわち、アンモニア発生の反応式において、1対1モル組成の尿素は76.9質量%で水は23.1質量%であるが、尿素の濃度が、32.5質量%を超えて76.9質量%に近づいて

おり、その分だけ、水の濃度が23.1質量%に近づき、過剰な水が削減されている。もって、過剰な水が排気ガスに噴射されてしまうことが減少し、a. 排気ガスの温度低下、b. 窒素酸化物の希釈、c. 排気ガスの空間速度(SV)の増加、等も少なくなる。そこで、窒素酸化物の還元速度の低下が回避され、脱硝効率が高く維持される。

【0016】第2に、この還元剤組成物は、非イオン性の尿素の水溶液に、イオン解離性の炭酸アンモニウムを添加してなるので、凝固点が低下すると共に、結晶化、凝固の進行スピードも低下してなる。そこで、高濃度の尿素を主成分とするものの、結晶化、凝固しにくく、常温下で液状のまま取り扱うことが可能となり、そのままタンクで保管しポンプで液送、噴射することに道が開ける。勿論、結晶化、凝固を確実に防止するため、加熱手段を付設して、50℃～60℃程度以上に加温するようにしても良い。第3に、この還元剤組成物は、尿素を主成分とし炭酸アンモニウムを副成分とし、簡単容易な組成よりなる。

【0017】第4に、この還元剤組成物は、高濃度の尿素を主成分としているので、ディーゼルエンジン等の通常運転時、つまり排気ガスの温度が400℃～450℃程度となる高温域において、アンモニアの発生能力に優れている。そこで、この高温域において、排気ガス中の窒素酸化物は、確実に還元、除去され脱硝される。これと共に、炭酸アンモニウムを副成分としているので、運転始動時や運転変動時、つまり排気ガスの温度が200℃～300℃程度の低温域においても、アンモニアの発生能力に優れている。そこで、この低温域においても、排気ガス中の窒素酸化物は、確実に還元、除去され脱硝される。

【0018】

【発明の実施の形態】以下本発明を、図面に示す発明の実施の形態に基づいて、詳細に説明する。図1、図2、図3は、本発明の実施の形態の説明に供する。そして、図1は排気系の系統説明図であり、図2は溶解度のグラフ、図3はアンモニア発生能力のグラフである。

【0019】《排気系について》まず、図1により排気系について、説明する。ディーゼルエンジンは、自動車を始め発電、船舶、機関車、航空機、各種機械、その他に広く使用されている。そして、内燃機関例えばディーゼルエンジンから排出される排気ガス1、更にはガスタービンから排出される排気ガス1中には、窒素酸化物NO_x、一酸化炭素CO、炭化水素HC、炭素粒子PM、等が含有されている。本発明は、このように排気ガス1中に含有された窒素酸化物NO_xを除去する、排煙脱硝(脱窒)技術、つまりSCR(Selective Catalytic Reduction)脱硝技術に関する。そして、排気ガス1中から、有害汚染物質たる窒素酸化物NO_xを還元、除去して、外気へと排出し、もって人体や環境を保護し、公害

防止に資することを目的とする。

【0020】まず図示例では、ディーゼルエンジン2には、燃料タンク3から燃料4が供給され、ディーゼルエンジン2からは、排気ガス1が排出される。排気ガス1は、ディーゼルエンジン2の運転開始時や運転変動時には、3～5分間程度、200℃～300℃程度の温度域にあり、通常運転時には、400℃～450℃程度の温度域にある。そして、この排気ガス1の排気管5には、還元剤組成物6の噴射ノズル7と脱硝反応器8とが、順に設けられている。

【0021】噴射ノズル7は、例えばインジェクターよりなり、排気管5に付設されている。そして、保管用のタンク8から還元剤組成物6がポンプを介して供給され、排気ガス1に対し還元剤組成物6を噴霧状に噴射する。脱硝反応器9は、排気管5に介装されている。そして、多孔性のハニカムコア10のセル壁11に、還元用の触媒12が付着、被覆されるか、又は、触媒12自体が多孔性のハニカムコア10形状に成形されたものが使用される。触媒12としては、バナジウム化合物、酸化チタン、ゼオライト等が用いられる。排気系は、このようになっている。

【0022】《還元剤組成物6について》以下、このように用いられる排煙脱硝用の還元剤組成物6について、図1、図2、図3等により説明する。還元剤組成物6は、噴射ノズル7から排気管5の200℃以上の排気ガス1に対して噴射され、もって、脱硝反応器9の上流側および脱硝反応器9内で、直ちに気化、ガス化した還元剤たるアンモニアNH₃を発生する。発生したアンモニアNH₃は、触媒12下において、次の化1又は化2の化学式により、排気ガス1中の窒素酸化物NO_xつまり酸化窒素NOや二酸化窒素NO₂を、無害な窒素Nと水H₂Oとに、還元、除去、交換、転化せしめる。

【0023】

【化1】



【0024】

【化2】

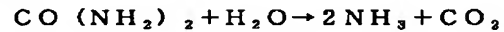


【0025】さて、アンモニアNH₃を発生する還元剤組成物6は、次の組成よりなる。この排煙脱硝用の還元剤組成物6は、高濃度の尿素CO(NH₂)₂を主成分とし、低濃度の炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃を副成分とする等、副成分に炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃を含有した、水溶液よりなる。副成分として、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃に加え、アンモニア水その他を付加する組成も可能である。まず、主成分たる尿素CO(NH₂)₂は、還元剤組成物6中に、32.5質量%超～76.9質量%以下、つまり最大で76.9質量%含有されており、最低でも32.5質量%を越えている。76.9質量%では、水との1対1モル

組成に対応し過剰な水が発生しないが、凝固点は比較的高くなる。又、40質量%～50質量%程度が、過剰な水が比較的少ないと共に、凝固点も76.9質量%の場合に比し降下しており、取り扱いやすく最も実用的と言える。そして尿素CO(NH₂)₂は、水への溶解性が高いと共に、400℃～450℃程度の温度域において、アンモニアNH₃の発生特性に優れており、毒性もない。すなわち尿素CO(NH₂)₂は、次の化3の化学式により、加水分解反応に基づき、アンモニアNH₃と炭酸ガスCO₂を発生する。

【0026】

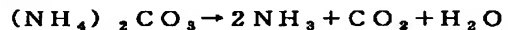
【化3】



【0027】次に、副成分たる炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃は、還元剤組成物6中に、15質量%以上～25質量%以下含有されている(無水塩換算)。そして、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃は、熱分解反応に基づきアンモニアNH₃を発生し、特に200℃～300℃の温度域において、アンモニアNH₃発生特性に優れるという機能を発揮する。更に、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃は、尿素CO(NH₂)₂の凝固点を降下させる機能も発揮する。ところで、上記15質量%未満であると、還元剤組成物6の200℃～300℃の温度域におけるアンモニアNH₃発生量が不足すると共に、尿素CO(NH₂)₂の凝固点降下機能が不足する。上記25質量%を越えると、常温下での水への溶解性に問題が生じる。20質量%～23質量%程度が、最も実用的と言える。アンモニアNH₃と炭酸ガスCO₂を発生する化学式については、次の化4のとおりである。なお、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃は、通常は1水和塩の状態であり取り扱われるが、ここでは、水溶液と区別するため無水塩とする。

【0028】

【化4】



【0029】《データについて》水に対する溶解度や、アンモニアNH₃の発生能力について、データに基づき述べておく。まず図2には、工業的に使用可能な各種組成の還元剤組成物6について、組成物たる尿素CO(NH₂)₂その他の水に対する溶解度のデータが、温度変化と共に示されている。このデータからも理解されるように、尿素CO(NH₂)₂が、一般的には最も溶解度が高く、もって取り扱いが容易であり、還元剤組成物6の主成分として適している。炭酸水素アンモニウムNH₄HCO₃、ピュレット、アンモニア水、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃等は、尿素CO(NH₂)₂に比し、一般的には溶解度が劣っている。尿素CO(NH₂)₂は、約70℃程度において、水と1対1モル組成となる76.9質量%で溶解可能であり、約70℃程度以上において、そのまま液体として取り扱い可能であ

る。約40℃程度以上においては、約60質量%程度で溶解可能で、液体として取り扱い可能であり、-12℃~-13℃では、32.5質量%が溶解する凝固点となる。炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃は、0℃以上で35.8質量%程度の溶解度となっている。

【0030】次に図3には、工業的に使用可能な各種還元剤組成物について、100g当たりのアンモニアNH₃の発生量g(脱アンモニアした状態)のデータが、組成物たる尿素CO(NH₂)₂その他の水溶液中における濃度変化と共に示されている。温度設定は、400℃~450℃とする。このデータからも理解されるように、尿素CO(NH₂)₂が、一般的には、アンモニアNH₃発生量が多く、還元剤組成物として適している。アンモニア水は、前述した図2のように、温度が上昇した場合において水に対する溶解度が低下するので、保管中に水に溶解されない分が蒸発、気化して、悪臭を伴うアンモニアNH₃ガスを多量に発生する、という難点があり、実用化に適していない。炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃は、200℃~300℃の温度域におけるアンモニアNH₃の発生能力に優れているが、一般的に見るとアンモニアNH₃の発生能力は低く、還元剤組成物の主成分に適していない。

【0031】《作用等について》本発明は、以上説明したように構成されている。そこで、以下になる。この排煙脱硝用の還元剤組成物6は、尿素CO(NH₂)₂を主成分とし、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃を副成分とする等、副成分に炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃を含有してなる、水溶液よりなる。尿素CO(NH₂)₂の濃度は、最大で76.9質量%である等、32.5質量%超~76.9質量%以下である。炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃の濃度は、15質量%以上~25質量%以下である。そして、この還元剤組成物6は、ディーゼルエンジン2等の排気系の200℃以上の排気ガス1に対し、触媒12の手前で噴射され、もって直ちに、還元剤たるアンモニアNH₃を発生して(化3、化4を参照)、排気ガス1中の窒素酸化物NO_xつまり酸化窒素NOや二酸化窒素NO₂を、窒素Nに還元、除去する(図1、化1、化2を参照)。

【0032】そこで、この排煙脱硝用の還元剤組成物6は、次の第1、第2、第3、第4のようになる。第1に、この還元剤組成物6は、主成分である尿素CO(NH₂)₂の濃度が、32.5質量%超~76.9質量%以下と高く、高濃度で水に溶解している。そこで、還元剤たるアンモニアNH₃の発生能力に優れ、高い転化率でアンモニアNH₃を発生すると共に、過剰な水が削減されてなる。すなわち理論上、加水分解反応によりアンモニアNH₃を発生させる反応式において、1対1モル組成の尿素CO(NH₂)₂は76.9質量%で、水は23.1質量%であるが、實際上、この還元剤組成物6において、尿素CO(NH₂)₂の濃度が、32.5質

量%を超えており濃度76.9質量%に近づいており、その分だけ水の濃度が、濃度23.1質量%に近づいており、その分だけ過剰な水が削減されている。

【0033】もって結果的に、還元剤組成物6中の過剰な水が、排気ガス1の排気系に噴射されて持ち込まれることが、その分だけ減少する。そこでa. 過剰の水が排気ガス1に噴射され、気化熱によって排気ガス1の温度低下を招くことも減少し、もって、アンモニアNH₃による窒素酸化物NO_xの還元速度(脱硝速度)を、低下させてしまうことも減少する。b. 過剰の水が排気ガス1に噴射され、排気ガス1中の窒素酸化物NO_xを希釈することも減少し、もって、アンモニアNH₃による窒素酸化物NO_xの還元速度(脱硝速度)を、低下させてしまうことも減少する。c. 過剰の水が排気ガス1に噴射され噴射され、気化することによりガス量を増大させることも減少し、もって、脱硝反応器9内において、排気ガス1の空間速度(SV)を増加させることも少なくともなり、排気ガス1の脱硝反応器内の滞留時間が、短縮されることなく維持される。これらにより、この還元剤組成物6を使用すると、窒素酸化物NO_xの還元効率(脱硝効率)が、高く維持されるようになる。

【0034】第2に、この還元剤組成物6は、主成分である尿素CO(NH₂)₂と共に、副成分として炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃を含有している。そして、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃の添加により、まず、凝固点がより低い温度まで降下し、結晶化温度が低下せしめられており、更に、結晶化、凝固の進行スピードが低下し、結晶化、凝固するまでに時間がかかるようになる。すなわち、尿素CO(NH₂)₂は非イオン結合・共有結合性(非イオンの結晶性)を備えているのに対し、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃はイオン解離性を備えている。そこで、非イオン性の尿素水溶液に、イオン解離性の炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃を添加すると、尿素CO(NH₂)₂の凝固点降下や凝固スピードの低下が生じる。

【0035】従って、この還元剤組成物6は、32.5質量%超~最高で76.9質量%と高濃度の尿素CO(NH₂)₂を主成分とするものの、結晶化、凝固しにくく、常温下で液状のまま取り扱うことが可能となる。そのままタンク8で保管し、ポンプにて液送、噴射することに、道が開ける。なお、尿素CO(NH₂)₂の濃度が高いほど、凝固点が増加し、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃の濃度が高いほど、凝固点が低下する関係にある。勿論、還元剤組成物6の結晶化、凝固を、より確実に防止するため、(特に、尿素CO(NH₂)₂の濃度が76.9質量%に近づくほど、凝固点が増加するので、)保管用のタンク8やタンク8前にヒーター等の加熱手段を付設して、保管中の還元剤組成物6を50℃~60℃程度以上に加温するようにしても良い。この場合には、添加されている炭酸アンモニウム(NH₄)

10

20

30

40

50

2 CO₂との相乗作用により、結晶化、凝固が確実に防止される。又、この還元剤組成物6は、寒冷地や冬季等において、例えば運転停止に伴ない、結晶化、凝固の可能性が生じたとしても、結晶化、凝固の進行スピードは遅く、もって事後の運転再開により、容易に結晶化、凝固が回避されることも多い。更に、例えば結晶化、凝固したとしても、加温により、比較的短時間の内に再溶解可能となる。

【0036】第3に、この還元剤組成物6は、尿素CO(NH₂)₂を主成分とし、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃を副成分としてなる。このように簡単な組成よりなり、容易に生産、供給、入手可能である。

【0037】第4に、この還元剤組成物6は、まず、高濃度の尿素CO(NH₂)₂を主成分としている。そこで、ディーゼルエンジン2等の通常運転時において、効果的な脱硝が実施される。すなわち、排気ガス1の温度が300℃を超え400℃～450℃程度となる高温の温度域において、還元剤たるアンモニアNH₃の発生能力に優れており、高い転化率でアンモニアNH₃を発生するので、排気ガス1中の窒素酸化物NO_xは、確実に還元、除去される。これと共に、この還元剤組成物6は、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃を副成分としてなる。そこで、ディーゼルエンジン2等の運転始動時や運転変動時においても、効果的な脱硝が実施される。すなわち、排気ガス1の温度が200℃～300℃程度の比較的低温の温度域においても、還元剤たるアンモニアNH₃の発生能力に優れており、高い転化率でアンモニアNH₃を発生するので、排気ガス1中の窒素酸化物NO_xは、確実に還元、除去される。

【0038】

【実施例】ここで、本発明の実施例について述べてお *

	尿 素	炭酸アンモニウム	水
実施例	56.6%	22.2%	21.2%
比較例	76.9%	0.0%	23.1%

(単位：質量%)

【0040】

※ ※【表2】

	尿 素	炭酸アンモニウム	水
実施例	40%	10%	50%
比較例	50%	0%	50%

(単位：モル%)

【0041】○そして図1において、脱硝反応器9の触媒12があった位置の手前で、ガス状態となった加熱エアーを採取した。

○それから、採取した加熱エアーを1Nm³/minに

*く。本発明の還元剤組成物6、つまり尿素CO(NH₂)₂を主成分とし、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃を副成分とした還元剤組成物6について、250℃の温度下において、アンモニアNH₃の発生能力をテストした。まず、テスト条件については、次のとおり。○図1において、ディーゼルエンジン2と排気管5を分断し、排気ガス1の代わりに、窒素酸化物NO_xを含まない加熱エアーを、排気管5に供給した。これと共に、脱硝反応器9から、触媒12を取り外した。これらは、窒素酸化物NO_xの還元反応とは区別し、単にアンモニアNH₃の発生能力のみを、検証する目的による。

○加熱エアーは、標準状態換算で1Nm³/min、温度250℃に設定。

○実施例の還元剤組成物6は、次の表1、表2に示すように、尿素CO(NH₂)₂が56.6質量%(モル比単位で40%)、炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃が22.2%(モル比単位で10%)、水H₂Oが21.2質量%(モル比単位で50%)よりなる。炭酸アンモニウム(NH₄)₂CO₃は無水塩換算。

○比較例の還元剤組成物6は、次の表1、表2に示すように、尿素CO(NH₂)₂が76.9質量%(モル比単位で50%)、水H₂Oが23.1質量%(モル比単位で50%)とした(炭酸アンモニウムを含まず、尿素のみの水溶液)。

○そして図1において、噴射ノズル7により、排気管5中の加熱エアーに対し、4.24g/minの割合で、実施例の還元剤組成物6および比較例の還元剤組成物6を、順次噴射した。

【0039】

30 【表1】

換算して、含有されたアンモニアNH₃の濃度を、単位g/Nm³・minで測定した。その結果は、次の表3に示したようになった。すなわち、実施例の還元剤組成物6は、比較例(炭酸アンモニウムを含まず、尿素のみ

の水溶液)に比し、3倍のアンモニア NH_3 を発生することが、検証された。このように、この還元剤組成物6は、250℃の比較的低温の温度域においても、還元剤たるアンモニア NH_3 の発生能力に優れており、効果的*

*な脱硝を実施可能である。

【0042】

【表3】

	加熱エアー	温 度	噴射量	発生アンモニア	発生比率
単 位	Nm^3/min	℃	g/min	$\text{g}/\text{Nm}^3 \cdot \text{min}$	割合
実施例	1	250	4.24	0.51	3
比較例	1	250	3.90	0.17	1

【0043】

【発明の効果】《本発明の特徴について》本発明に係る排煙脱硝用の還元剤組成物は、以上説明したように、主成分たる尿素に、副成分として炭酸アンモニウム、組み合わせて併用したことを、最大の特徴とする。そして、尿素の濃度を、32.5質量%超～76.9質量%以下とし、炭酸アンモニウムの濃度を、15質量%～25質量%程度とし、排気ガスに噴射されて窒素酸化物の還元剤たるアンモニアを発生すること、を特徴とする。そこで、次の効果を発揮する。

【0044】《第1の効果について》第1に、過剰な水による弊害が削減される。すなわち、この還元剤組成物は、尿素の濃度が高く、還元剤たるアンモニアの発生能力に優れると共に、過剰な水が削減されてなり、過剰な水を排気ガスの排気系に持ち込むことが少ない。そこで、過剰な水に起因した、a. 排気ガスの温度低下、b. 窒素酸化物の希釈、c. 排気ガスの空間速度(SV)の増加、等々が防止される。もって、前述したこの種従来例に比し、窒素酸化物の還元速度の低下が回避され、窒素酸化物の還元効率つまり脱硝効率に優れている。

【0045】《第2の効果について》第2に、結晶化、凝固も回避可能となる。すなわち、この還元剤組成物は、尿素水溶液に炭酸アンモニウムを添加してなるので、凝固点が低下し結晶化温度が低下せしめられると共に、結晶化、凝固の進行スピードが低下し時間が延長される。そこで、この還元剤組成物は、高濃度の尿素を主成分とするものの、常温下では(極端な寒冷地や冬季等を除き)結晶化、凝固しにくく、液状のまま取り扱うことが可能となり、タンクでの保管やポンプによる液送、噴射に支障が生じること、回避可能となる。勿論、保管用のタンクに加熱手段を付設した場合は、結晶化、凝固がより確実に防止される。このように、通常運転時のみならず運転停止時、運転再開時等においても、結晶化、凝固が防止され、前述したこの種従来例に比し、取り扱いが容易化する。

【0046】《第3の効果について》第3に、重産、安定供給可能である。すなわち、この還元剤組成物は、尿

素を主成分とし炭酸アンモニウムを副成分とした、簡単に組成よりなり、工業的に生産され、安定的に供給可能である。すなわち、カルバミン酸アンモニウム等を使用した前述したこの種従来例のように、重産、安定供給が困難であることはなく、コスト面に優れている。

又、アルコールを還元助剤として用いた例のように、脱硝特に触媒に対し悪影響を及ぼすこともない。

20 【0047】《第4の効果について》第4に、200℃～300℃の温度域において、脱硝が実現される。すなわち、この還元剤組成物は炭酸アンモニウムを副成分としており、200℃～300℃の温度域においても、還元剤たるアンモニアの発生能力に優れている。そこで、ディーゼルエンジン等の通常運転時、つまり排気ガスの温度が400℃～450℃程度の高温の温度域において、確実な脱硝が行われるのは勿論のこと、運転始動時や運転変動時、つまり排気ガスの温度が200℃～300℃程度となる比較的低温の温度域においても、効果的な脱硝が実現されるようになる。前述したこの種従来例のように、運転始動時等の3分～5分間程度、脱硝が行われず、有害な窒素酸化物を含有した排気ガスが、そのまま外気へ排出されるようなことは、確実に防止される。このように、この種従来例に存した課題がすべて解決される等、本発明の発揮する効果は、顕著にして大なるものがある。

【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明に係る排煙脱硝用の還元剤組成物について、発明の実施の形態の説明に供し、排気系の系統説明図である。

【図2】同発明の実施の形態の説明に供し、還元剤組成物の溶解度を示すグラフである。

【図3】同発明の実施の形態の説明に供し、還元剤組成物のアンモニア発生能力を示すグラフである。

【符号の説明】

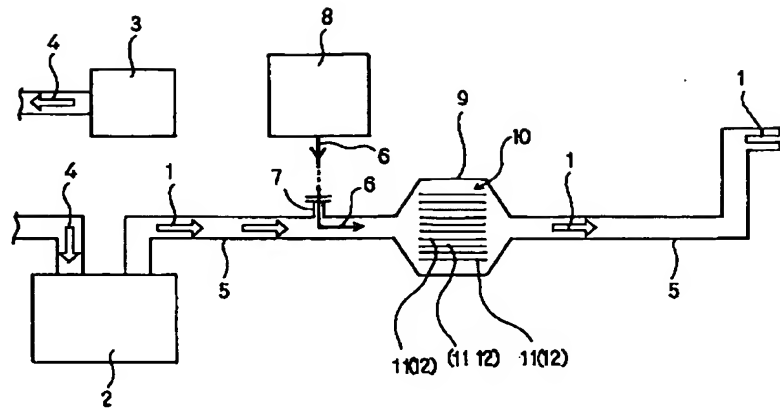
- 1 排気ガス
- 2 ディーゼルエンジン
- 3 燃料タンク
- 4 燃料
- 50 5 排気管

- 6 還元剤組成物
- 7 噴射ノズル
- 8 タンク
- 9 脱硝反応器

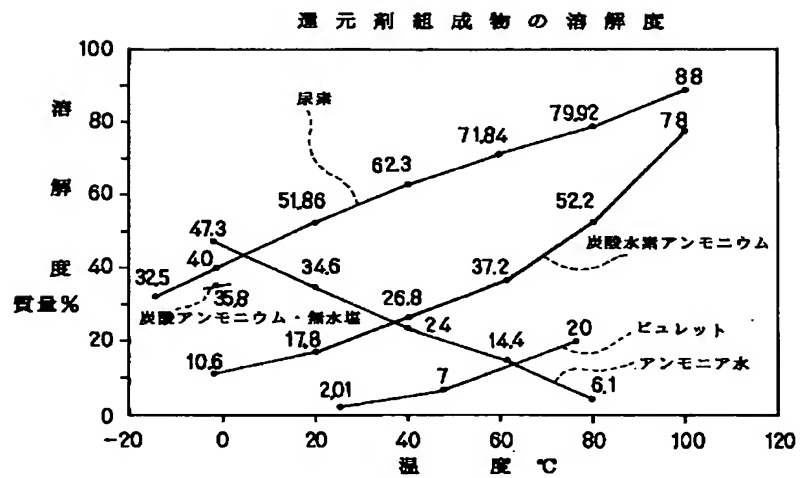
- * 10 ハニカムコア
- 11 セル壁
- 12 触媒

*

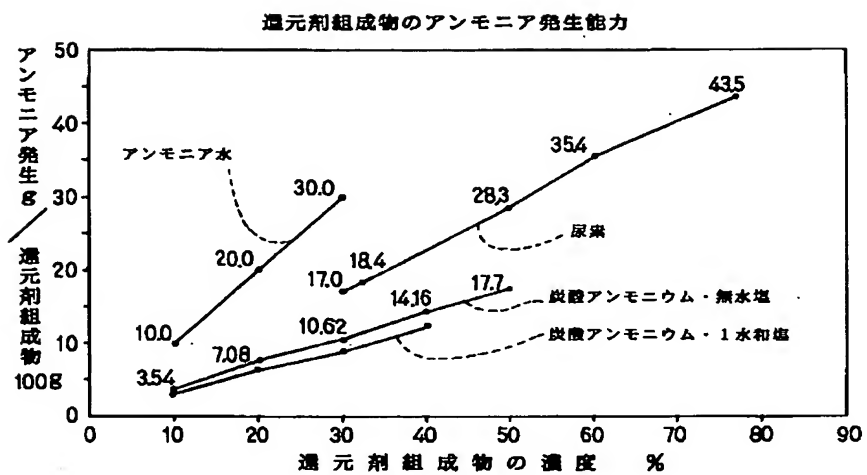
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 3G091 AA02 AA03 AA04 AA05 AA06
 AA18 AB04 BA14 CA17 GA06
 GB03W GB09W GB10W
 4D002 AA12 AC10 BA06 CA11 DA07
 DA16 DA57 DA70 GA01 GB03
 GB08
 4D048 AA06 AB02 AC03 AC08 BB02